

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-182820

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C08K 13/02
C08L 79/08
C09D179/08
//(C08K 13/02
C08K 5:54
C08K 3:08
C08K 3:04
C08K 3:22
C08K 5:10)

(21)Application number : 09-145033

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 03.06.1997

(72)Inventor : YAMAGUCHI HIROAKI
AOKI FUMIO

(30)Priority

Priority number : 08286767 Priority date : 29.10.1996 Priority country : JP

(54) POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION AND POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide precursor composition having good compatibility with other materials and any desired thixotropy, being highly able to eliminate unlevelness owing to its high concentration, being stable during storage at ordinary temperature because it mainly consists of a monomer and having improved long-term storage stability by dissolving substantially equimolar amounts of an aromatic tetracarboxylic acid component based on an asymmetrical aromatic tetracarboxylic acid, etc., and an aromatic diamine component in an organic polar solvent.

SOLUTION: The aromatic tetracarboxylic acid component is desirably one containing at least 60mol%, based on the total aromatic tetracarboxylic acid component, in total, 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic acid, a mono- or di-ester thereof with a prim. alcohol, etc. The aromatic diamine component desirably contains at least 70mol%, based on the total diamine component, 4,4'-diaminodiphenyl ether. When the polyimide precursor composition is heat-treated, it can give a highly heat-resistant film (glass transition temperature of 300° C or above) which is amorphous and not powdered during the heat treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3534151

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182820

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 73/10
C 0 8 K 13/02
C 0 8 L 79/08
C 0 9 D 179/08
// (C 0 8 K 13/02

識別記号

F I
C 0 8 G 73/10
C 0 8 K 13/02
C 0 8 L 79/08
C 0 9 D 179/08

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-145033

(22)出願日 平成9年(1997)6月3日

(31)優先権主張番号 特願平8-286767

(32)優先日 平8(1996)10月29日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

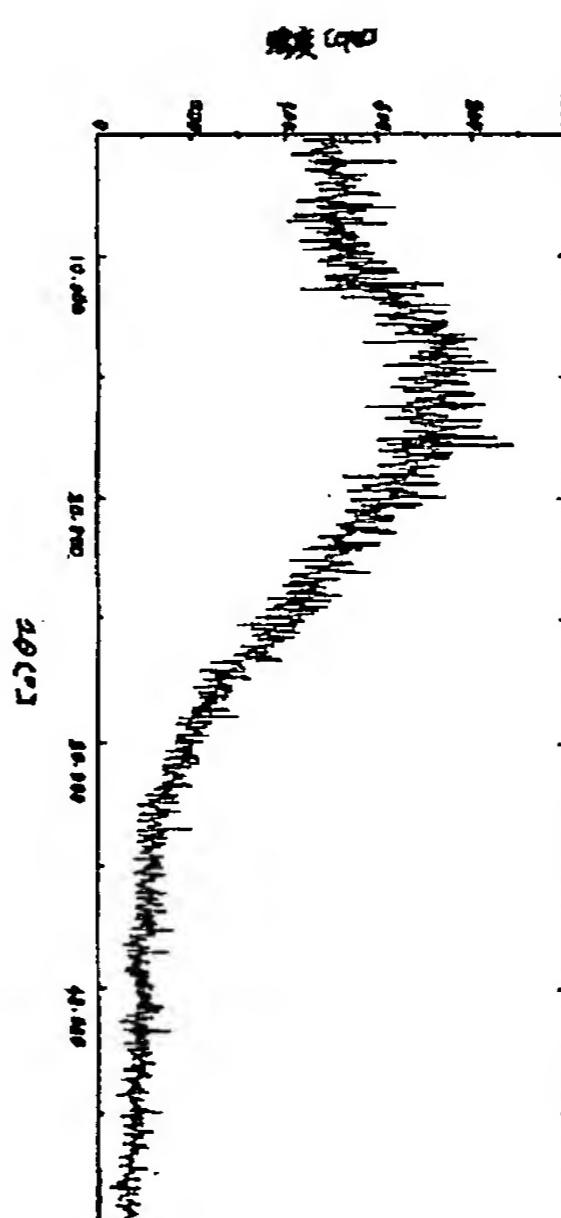
(71)出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(72)発明者 山口 裕章
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内
(72)発明者 青木 文雄
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(54)【発明の名称】 ポリイミド前駆体組成物及びポリイミド膜

(57)【要約】

【課題】 高耐熱性のポリイミド膜を与えることができる高濃度かつ低溶液粘度のポリイミド前駆体組成物、およびこれにより形成されたポリイミド膜を提供する。

【解決手段】 非結晶性で加熱処理中に粉化せず高耐熱性の膜を与えるポリイミド前駆体組成物、および基材にこのポリイミド前駆体組成物を塗布し、加熱処理して得られるポリイミド膜に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機極性溶媒中に非対称性芳香族テトラカルボン酸、その一級アルコールモノエステル又はジエステルの単独又は混合物を主成分とした芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを略等モル溶解した主としてモノマーからなる溶液であって、加熱処理して得られるポリイミドが非結晶性で加熱処理中に粉化せず高耐熱性の膜を与えるポリイミド前駆体組成物。

【請求項2】 非対称性芳香族テトラカルボン酸が2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸である請求項1記載のポリイミド前駆体組成物。 10

【請求項3】 芳香族ジアミン成分が4, 4' -ジアミノジフェニルエーテルを主成分とする請求項1記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項4】 前駆体組成物の対数粘度が0.15以下であり、ポリイミドを与える不揮発成分の濃度が30～65重量%である請求項1記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項5】 ポリイミドが300℃以上のガラス転移温度を有する高耐熱性のものである請求項1記載のポリイミド前駆体組成物。 20

【請求項6】 さらにシランカップリング剤、充填剤あるいは表面張力調節剤が添加されている請求項1記載のポリイミド前駆体組成物。

【請求項7】 基材に、有機極性溶媒中に非対称性芳香族テトラカルボン酸、その一級アルコールモノエステル又はジエステルの単独又は混合物を主成分とした芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを略等モル溶解して得られる主としてモノマーからなる溶液であって加熱処理して得られるポリイミドが非結晶性で加熱処理中粉化せず高耐熱性の膜を与えるポリイミド前駆体組成物を塗布し、この塗布膜を触媒の存在下または不存在下に加熱処理して得られるポリイミド膜。

【請求項8】 加熱処理の最高熱処理温度が生成ポリイミドのガラス転移温度以上であり、かつ該ガラス転移温度が300℃以上である請求項7記載のポリイミド膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、ポリイミド膜を形成するための前駆体組成物、及びこれより形成されたポリイミド膜に関する。

【0002】 さらに詳しくは、この発明は、高濃度でかつ低溶液粘度でポリイミドワニス又はスクリーン印刷などのベースワニスとして有用なポリイミド前駆体組成物、及びこれより形成されたポリイミド膜に関する。

【0003】

【従来の技術】 従来、耐熱性、電気絶縁性、強靭性、耐薬品性など多くの優れた特性を有する縮合型ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体と芳香族ジアミンとをN-メチル-2-ピロリドンなど

の有機極性溶媒中において重合させ、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸もしくはその誘導体とし、これを180～450℃の温度で加熱もしくは化学的縮合閉環等の方法によりポリイミドに変換している。

【0004】 このようにして得られるポリイミドは、各種電子素子の表面保護膜、シールド膜、層間絶縁膜として、また銀粉、銅粉等と混合し、導電性ペーストとして、カーボンブラック等と混合し抵抗体ペーストとして、顔料と混合しカラーインキとして利用され、その優れた特性を発揮している。

【0005】 しかし、いずれの場合も高重合体のポリイミド前駆体を使用しているため、重合体濃度を約5～30重量%の濃度にしないと、溶解性が不足したり、高粘度になり取り扱いが著しく困難になる。

【0006】 上記欠点を解決するために、芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）と芳香族ジアミンとを略等モル有機極性溶媒中に溶解してなる前駆体組成物が、例えば米国特許第3511790号明細書、ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス、第16巻、第905-915頁（1972年）等に記載されている。またこれらの前駆体を使用した導電性ペーストが、例えば特公昭58-46276号公報、特開昭62-227978号公報等に記載されている。これらは芳香族テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸類を主要構成成分としている。

【0007】 一方、ビフェニルテトラカルボン酸類を主要構成成分とした芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）と芳香族ジアミンとを略等モル有機極性溶媒中に溶解してなる前駆体組成物が、例えば特開昭61-42573号公報や特開昭61-83229号公報（特公平4-1785号公報）に記載されている。これらによればビフェニルテトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4' -置換体を主要構成成分とした場合には芳香族ジアミン成分としてベンゼン核を分子内に4個以上有するジアミンを必須成分としており、これらの組成物から得られるポリイミドはガラス転移温度や熱分解温度が低くやや耐熱性に欠ける。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、高耐熱性のポリイミド膜を与えることができる高濃度かつ低溶液粘度のポリイミド前駆体組成物、及びこれより形成されたポリイミド膜を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、この発明は、有機極性溶媒中に非対称性芳香族テトラカルボン酸、その一級アルコールモノエステル又はジエステルの単独又は混合物を主成分とした芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを略等モル溶解してなる主としてモノマーよりなる溶液であって、加熱処理して得られる

ポリイミドが非結晶性で加熱処理中に粉化せず高耐熱性の膜を与えるポリイミド前駆体組成物に関する。

【0010】また、この発明は、基材に前記ポリイミド前駆体組成物を塗布し、この塗布膜を触媒の存在下または不存在下に加熱処理して得られるポリイミド膜に関する。

【0011】この発明において、ポリイミドが非結晶性であることは広角X線回折測定によって確認でき、 $2\theta = 17^\circ$ 付近にピークを持つ非結晶性散乱によるプロードなハローのみが認められ、結晶性散乱による鋭いピーク（ピークの半値巾が5度以下程度）が明瞭に認められないものをいう。

【0012】この発明によれば、ポリアミック酸の有機極性溶媒ワニスを熱イミド化して得られるポリイミド膜（被膜を含む）と比較して同等の物性を有し、かつ他材料（例えば、微細なシリカ、アルミナ等のセラミックス粉末、銀粉、銅粉等の金属粉末）との混和性が良好であり、任意のチキソトロピー性を付与でき、高濃度であるため段差平坦性が良好であり、主としてモノマーよりも常温保存下で安定である長期保存安定性に優れたポリイミド前駆体組成物が得られる。すなわち、生成ポリイミドはガラス転移温度が高く耐熱性にすぐれおり、非結晶性であり各種基材への密着性が良好であるとともに、特別な表面処理を施さなくともエポキシ樹脂等の接着剤、蒸着またはスパッタリング等により形成された金属被膜等との接着性にも優れている。また、この発明によれば強靭な膜（例えば被膜）が得られる。

【0013】また、この発明の組成物は、微細シリカ粉等を混和することにより任意のチキソトロピー性を付与することが可能になり、例えばスクリーン印刷等の方法により、パターンを有する被膜形成が可能となる。また、銀粉、銅粉、カーボンブラック等と混和することにより、耐熱性導電ペースト、抵抗体ペーストの形成也可能となる。本発明の組成物は、さらに、不揮発分濃度が高いため、従来のポリアミック酸系ワニスをベースとしたスクリーン印刷用インキ組成物より得られる被膜よりも厚い被膜が得られること、ポリアミック酸系で見られる吸湿によるポリマー一分の析出による増粘、白化現象が起こらないため、塗布環境を厳格に調整する必要もほとんどないという特長も有している。

【0014】この発明における芳香族テトラカルボン酸成分とは、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、この一級アルコールモノエステル又はジエステルのそれぞれ単独又は混合物の総和が全芳香族テトラカルボン酸成分中60モル%以上のものである。

【0015】上記の芳香族テトラカルボン酸成分は、それぞれ単独に合成、分離、精製した化合物を用いてよいが、簡便な方法としては、対応する芳香族テトラカルボン酸二無水物を有機極性溶媒中にて等モル以上の水または一級アルコールと60～130℃の温度にて10分

～5時間程度反応させて得ることができる。この際、過剰の水又は一級アルコールは特に分離する必要はないが、窒素気流等の不活性ガスと130～130℃の温度で同伴留去することもできる。または、減圧下で50～80℃の温度で留去してもよい。

【0016】この発明においては上記の芳香族テトラカルボン酸成分が2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、この一級アルコールモノエステル又はジエステルのそれぞれ単独又は混合物の総和が全芳香族テトラカルボン酸成分中60モル%以上であり、非対称性の構造を有し、生成するポリイミドの対称性が著しく乱されるため、ポリイミドには実質的に結晶性は発現せず非結晶性ポリイミドとなる。結晶性が発現すると熱処理中に粉化し、強靭な被膜が形成されない。

【0017】上記の芳香族テトラカルボン酸成分（非対称性の構造を有する）には、他の芳香族テトラカルボン酸成分を併用してもよい。併用できる芳香族テトラカルボン酸成分としては、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルメタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸又はこれらの一級アルコールモノ又はジエステルが挙げられる。上記の一級アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等の脂肪族一級アルコール、エチレングリコール、1, 3-ブロパンジオール、1, 4-ブタンジオール等の二価一級アルコール、メチルセロソルブおよびエチルセロソルブ等が挙げられる。これらの中ではメタノール、エタノールが好適に用いられ、加水分解剤としての水を含めてそれぞれ単独又は併用してもよい。生成したテトラカルボン酸又はこれらのエステル類は分離精製することなく使用することができる。

【0018】また、この発明における芳香族ジアミンとしては、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテルを全ジアミン成分中70モル%以上使用することが好ましい。70モル%未満では併用するジアミンの種類にもよるが、得られるポリイミドのガラス転移温度が300℃未満になり耐熱性が不足する、耐溶剤性が低下する、熱処理中にクラックが発生する、生成ポリイミドの分子量が低く強靭さが不足する、ジアミン自身の有機極性溶媒への溶解性が不足し組成物の保存安定性が損なわれる等の弊害が生じる。

【0019】上記の芳香族ジアミンには他のジアミンを併用できる。併用できるジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン等の一核体芳香族ジアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン等の二核体芳香族ジアミ

ン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の三核体芳香族ジアミン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等の四核体芳香族ジアミン等を挙げることができる。さらに、併用できるジアミン成分として、ジアミノポリシロキサンを挙げることができる。例えば、 ω , ω' -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス(3-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサンなどが挙げられる。これらのジアミノポリシロキサンの重合度は通常2-30程度が好ましい。

【0020】この発明の組成物の製造に用いることができる有機極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシリ-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの使用量は上記の不揮発分濃度が30%以上となるように選択することが好ましい。

【0021】この発明において、前記ジアミン成分は上記のテトラカルボン酸又は一級アルコールモノ又はジエステルの有機極性溶媒溶液(加水分解又はエステル化反応で生成した溶液)中にテトラカルボン酸又はその誘導体の総モル和と略等モル加え溶解させることによって好適に得ることができる。この発明の組成物は、添加するモノマー濃度、ジアミン類の溶解性にもよるが例え、室温~100°Cで1~10時間の攪拌により均一溶液として得ることができる。

【0022】この発明のポリイミド前駆体組成物は、好適には対数粘度(η_{inh})が0.15以下であり、縮合体(ポリアミック酸)がほとんど生じていない。ここで対数粘度の評価は次式による(N-メチル-2-ピロリドン溶液、30°C)。

$$\eta_{inh} = \ln(T/T_0)/C$$

C=不揮発分濃度×組成物秤取量/試料の体積×100
(g/dl)

T=試料の粘度管落下時間

T_0 =N-メチル-2-ピロリドンの落下速度

不揮発分濃度=350°C×30分の熱処理後重量/熱処理前重量

濃度単位:重量%

重量単位:g

体積単位:dl

時間単位:秒

【0023】この発明の組成物を用いたポリイミド膜(例えば被膜)の形成は、基板(被着体)上に前記のポリイミド前駆体溶液組成物を塗布後、60~400°Cの温度範囲で段階的に昇温し徐々にイミド化し分子量増大をはかる等により好適に行う。最高熱処理温度は生成するポリイミドのガラス転移温度以上の温度で行なうことが好ましい。一般的に芳香族カルボン酸と芳香族アミンの縮合は強力な脱水触媒の非存在下では生じないとされるため、反応機構的には芳香族テトラカルボン酸又は一級アルコールモノ又はジエステルより加熱脱水、脱アルコールが起こり一旦酸無水物基が生じ、これがアミノ基と反応しアミック酸を形成した後脱水イミド閉環するという三段階の反応を経由していると推定される。これら一連の反応が生じるためにモノマーどうしの相互溶解性が重要であり、そのため本質的に非結晶性ポリイミドが得られるモノマー類の組み合わせが重要となり、この発明で使用する2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸(核の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい)が必須となる。

【0024】上記の反応を促進する目的で触媒(イミド化触媒)を添加することができる。触媒の具体例としては、トリエチルアミン、2-メチルイミダゾール等の塩基性化合物、ε-カプロラクタムのようなラクタム類、シュウ酸、リン酸、リン酸トリフェニル等の酸類又はそのエステル化物等を挙げることができる。これらの添加量は、不揮発分重量当たり0.01~5%が好ましい。上記の化合物の添加は、組成物製造の各段階で行えるが、イミド化触媒であると同時に加水分解、エステル化の触媒として作用するため、芳香族テトラカルボン酸二無水物の加水分解又はエステル化の反応段階で添加することが特に好ましい。

【0025】この発明のポリイミド前駆体組成物より形成されるポリイミド膜は各種基材への密着性が良好であるが、ガラス、Si金属、SiO₂等のSiを主成分とする基材への接着性はやや劣る。これらの基材への密着性を増大する目的として組成物中にシランカップリング材を添加することができる。これらの中では分子中にアミノ基、イソシアネート基、尿素基、アミド基等を有するシランカップリング剤が好適に使用される。添加量は組成物重量に対して0.1~5%が好ましい。

【0026】この発明のポリイミド前駆体組成物の表面平坦性、レベリング性を向上させる目的で各種表面張力調節剤を添加することができる。これらの添加剤は一般的にはレベリング剤、消泡剤、塗膜欠陥改良剤として知られている一連の化合物群である。これらの中で特に好ましい添加剤は非シリコーン系添加剤であり、例えグリセリン高級脂肪酸エステル類、高級アルコールホウ酸エステル類、含フッ素界面活性剤等が好適に用いられ

る。これらの添加量は0.01~1%（対組成物重量）である。

【0027】この発明のポリイミド前駆体組成物は、厚膜形成性に優れるとともに、種々のフィラー類との混和性にも優れており、各種充填剤を配合したペーストのバインダーとしても有用である。銀粉、金粉、銅粉、アルミ粉等の金属粉をワニス樹脂成分に対して50~500重量%、及び分散剤として各種界面活性剤（例えば、フッ素系活性剤、例えばSchwego Fluo r 8038）等を樹脂成分に対して0.01~5重量%程度加えインキ化した導電性ペーストとして使用できる。この導電ペーストのバインダーとして、チップボンディング用、電子部品の電極用等に使用できる。カーボンブラック、二酸化スズ粉等の半導電性充填剤を分散した耐熱性抵抗対ペーストのバインダーとして、印刷抵抗用、面状発熱体用、帯電防止、保護膜用等にも使用できる。また、この発明のポリイミド前駆体組成物は、例えば、顔料、例えばRGB顔料（例えばフタロシアニン系、ペリレン系、アゾ系等）を樹脂成分に対して1~40重量%、及び各種分散剤として各種界面活性剤を樹脂成分に対して0.01~5重量%程度を加えてインキ化したカラーインキとして使用できる。さらに、この発明のポリイミド前駆体組成物は、そのまま、あるいは有機溶媒及びシランカップリング剤などを加えて、スピンドル用に使用できる。

【0028】この発明のポリイミド前駆体組成物を加熱処理して得られる非結晶性のポリイミド膜は、ポリイミドのガラス転移温度（Tg）が300°C以上と耐熱性に優れるとともに熱分解温度（3%重量減少温度、N₂中）が530°C以上と耐熱安定性にも優れている。高濃度低粘度という特性より厚膜形成性に優れ、段差平坦性が良好である等の特徴を有する。また、各種材料の密着性にも優れており、基材への密着性とともに被着体として特別な表面処理が不要であるという大きな特長を有している。

【0029】前記のポリイミドのTgが高いと、各種導電性、半導電性充填剤を混和して形成された導電体や抵抗体の高温時の特性変化が少ない（一般にTg以上の雰囲気では樹脂部分が易流動化し、充填剤の分散状態が変化しやすい）。電子材料として用いた場合、一般的に300°C程度の半田プロセスが存在し、この温度域以上のTgを有することが好ましい。一方、熱分解温度が高いと、高温での熱劣化の程度が低いことは当然として、形成された被膜上に金属膜やセラミック系膜を形成する場合、これらの製膜プロセス上必要とされる温度で分解ガス等が発生する可能性が低くなる。一般に分解ガスが発生するとふくれ等が生じやすくなり、また層間密着強度が著しく低下する。

【0030】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。なお、この

発明は以下の実施例に限定されるものではない。以下の記載において、略号は次の化合物を意味する。

a-BPDA : 2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

s-BPDA : 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

DADE : 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル

BAPP : 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

【0031】ポリイミド膜の物性評価は、以下の方法によって行ったものである。

引張弾性率：ASTM D-882

引張伸び：ASTM D-882

降伏強度：ASTM D-882

3%重量減少率：TGAによりN₂中、20°C/分で昇温速度で測定

ガラス転移温度（Tg）：DSCによりN₂中、10°C/分で昇温速度で測定

体積抵抗：横川ヒューレット・パッカード社製4329A、16008A絶縁抵抗計を用いて、23°Cで測定

表面抵抗：同上

誘電率：横川ヒューレット・パッカード社製4277A LCZメーターを用いて、23°Cで測定

誘電正接：同上

吸水率：23°C、24時間水中浸漬後の重量増加より算出

被膜の密着性評価（クロスカット剥離）：塗膜面に1mm間隔のクロスカットを100個入れ、粘着テープを付着後、90°方向にテープを剥離し異常なく残った塗膜の数を測定

【0032】実施例1

500ミリリットルの三口フラスコ（還流管、N₂導入管、攪拌機付）にa-BPDA 70g (0.2379モル)、メタノール 22.8g (0.71347モル)、NMP 107g、ε-カプロラクタム 1gを投入し、バス温度90°CにてN₂流通下反応させた。30分で透明液体になった。1時間反応後120°Cに昇温し、還流管を分流管に代えて過剰メタノールの大部分と

40. NMPの一部とを2時間かけて流去させた。次いで70°Cまで冷却後DADE 47.63g (0.2379モル)を投入し、3時間攪拌して黄褐色粘稠透明液体 23.7g を取得した。この液体は粘度（E型粘度計、30°C）が40ポイズ、不揮発分濃度が4.6%、ηinhが0.074であった（この液体を組成物Aと称する）。組成物Aに対しBMケミカル社製の塗膜欠陥改良剤（BM-1100）を0.1重量%の割合で添加した組成物を使用し、アプリケーターにてガラス板に塗布し、80°Cで10分、120°Cで10分、180°Cで10分、350°Cで30分加熱処理し50μmのポリイミ

ド膜を得た。この膜をガラス板から剥離し、ポリイミドであることの確認は 1780 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} の IR の吸収により行い、広角 X 線回折による $2\theta = 17^\circ$ に非結晶性（非晶性）散乱によるブロードなハローのみ確認できた。このチャートの概略を第 1 図に示す。

【0033】また、このポリイミド膜の物性は以下の通りであった。

引張弾性率： 280 kgf/mm^2
引張伸び：25%
降伏強度： 11.5 kgf/mm^2
3%重量減少温度： 550°C
ガラス転移温度： 335°C
体積抵抗： $2 \times 10^{17}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$
表面抵抗： $5 \times 10^{15}\text{ }\Omega$
誘電率： $3.4(10^3\text{ Hz})$
誘電正接： $0.0015(10^3\text{ Hz})$
吸水率：1.2%

【0034】実施例 2

実施例 1 におけるメタノール 22.8 g に代えて水 1.85 g (0.7137 モル) を使用し、NMP の量を 107 g から 185 g に変えた他は実施例 1 と同様に実施して、黄褐色粘稠透明液体 311 g を取得した。この液体は粘度が 3.3 ポイズ、不揮発分濃度が 35%、 η_{inh} が 0.070 であった。この液体に実施例 1 と同様に BM-1100 を添加 (0.1 重量% の割合) 後同様に製膜して、 $35\mu\text{m}$ のポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の物性は実施例 1 のものと実質的に同じであった。

【0035】実施例 3

組成物 A に前記の BM-1100 を 0.1 重量%、シランカップリング剤（信越シリコーン社製 KBE-903）0.5 重量% をそれぞれ添加した。得られた組成物を用い、ガラス板上に $20\mu\text{m}$ のポリイミド膜（被膜）を形成した。

密着性評価結果

未処理品：100/100、水煮沸 2 時間後：100/100

【0036】実施例 4

実施例 1 において芳香族ジアミンとして DADE 4.7.63 g (0.2379 モル) を DADE 38.10 g (0.1903 モル) と 1.3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン 13.90 g (0.0476 モル) (芳香族ジアミン成分合計 0.2349 モル) に変えた他は実施例 1 と同様に実施して、黄褐色粘稠透明液体 241 g を取得した。この液体は粘度が 25 ポイズ、不揮発分濃度が 47%、 η_{inh} が 0.072 であった（組成物 B と称する）。この液体に実施例 1 と同様に BM-1100 を添加 (0.1 重量% の割合) 後同様に製膜して、 $50\mu\text{m}$ のポリイミド膜を得た。この膜をガラス板から剥離し、ポリイミドであることの確認は 1

780 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} の IR の吸収により行い、広角 X 線回折による $2\theta = 17^\circ$ に非結晶性（非晶性）散乱によるブロードなハローのみ確認できた。このチャートの概略を第 2 図に示す。

【0037】また、このポリイミド膜の物性は以下の通りであった。

引張弾性率： 280 kgf/mm^2
引張伸び：35%
降伏強度： 11.3 kgf/mm^2
3%重量減少温度： 545°C
ガラス転移温度： 304°C
体積抵抗： $2 \times 10^{17}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$
表面抵抗： $5 \times 10^{15}\text{ }\Omega$
誘電率： $3.3(10^3\text{ Hz})$
誘電正接： $0.0015(10^3\text{ Hz})$
吸水率：1.1%

【0038】比較例 1

実施例 1 において a-BPDA 70 g (0.2379 モル) を s-BPDA 70 g (0.2379 モル) に変えた他は実施例 1 と同様に実施して、黄褐色粘稠透明液体 236 g を取得した。この液体は粘度が 45 ポイズ、不揮発分濃度が 46%、 η_{inh} が 0.076 であった。この液体を用いて実施例 1 の処方と同様にポリイミド膜を形成しようとしたところ、熱処理中 150°C 付近から塗膜が粉化しはじめ最終的に粉状の被膜となつたため、物性測定等は行えなかった。s-BPDA 及び DADE から得られるポリイミド被膜、例えばポリアミック酸溶液から熱イミド化して得られるポリイミドは結晶性を有していることが広角 X 線回折測定により、 2θ が 14.5° 、 16.5° 、 18.5° の 3 本の結晶性散乱による鋭いピークが認められることによって確認された。

【0039】比較例 2

特開昭 61-42573 号公報に記載されている方法により、s-BPDA と BAPP を用いて合成したポリイミド前駆体組成物を用い、熱処理してポリイミド被膜を得た。このポリイミド被膜は、ポリイミドのガラス転移温度が 246°C であり、3%重量減少温度が 495°C であった。

【0040】実施例 5

組成物 A の 100 g に対し、平均粒子径 2.0 nm の微細アルミナ粉（日本エロジル製、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ C}$ ）15 g 及び平均粒子径 2.0 nm の微細シリカ粉（日本エロジル製、A-972N）、及びシランカップリング剤（信越シリコン製、KBE-603）1 g を加え、3 本ロールにて十分に混練しスクリーン印刷用ペーストを得た。得られたペーストの粘度 (30°C) は、E 型粘度計を用い 3 度コーンを使用して、620 ポイズ (0.5 rpm) 及び 510 ポイズ (5 rpm) であり、チクソ係数は 1.21 であった。200 メッシュスクリーンに直径 0.2 mm 、 0.3 mm 、 0.5 mm および 0.7 mm

の円形パターン（それぞれ80個ずつ）が形成されているスクリーン刷版を用い、上記ペーストをガラス板上に印刷し実施例1と同様な熱処理を行い、ビアホールパターンを形成した。いずれの直径のビアホールについても開口し良好なレリーフパターンが得られた。開口部に対する樹脂液の流れ込み（刷版の円形パターン半径と形成されたビアホール半径との差）は平均 $25\mu\text{m}$ であった。またベタ部分の膜厚は $15\mu\text{m}$ であった。

密着性評価結果

常態（未処理）：100/100、水煮沸2時間後：100/100

【0041】実施例6

組成物Bの100gに対し、平均粒子径20nmの微細シリカ粉（日本エロジル製、A-130）10gを加え、3本ロールにて十分に混練した。ペースト粘度（30°C）は695ポイズ（1 rpm）および228ポイズ（10 rpm）であり、チクソ係数は3.05であった。実施例5と同様のスクリーン刷版を用い、上記ペーストを焼結アルミナ基板上に印刷し、実施例1と同様の熱処理を行いビアホールパターンを形成、最小径0.2mmのビアホールパターンの一部は開口していなかったが、ほぼ良好なビアホールパターンが形成された。樹脂液の流れ込みは平均 $50\mu\text{m}$ であった。ベタ部分の膜厚は $15\mu\text{m}$ であった。

密着性評価結果

常態（未処理）：100/100、水煮沸2時間後：100/100

【0042】実施例7

実施例1において、エステル化剤としてのメタノール量を22.8gから16.77g（0.5234モル）に変えた他は実施例1と同様の条件でジエステル化した後、過剰のメタノールの流去操作を行わず、そのまま60°Cまで冷却後、芳香族ジアミンとしてDADEを38.10g（0.1903モル）と1,3-ビス（4-アミノフェノキシベンゼン）13.90g（0.0476モル）を加え（芳香族ジアミン成分合計0.2379モル）た他は実施例1と同様に実施して、黄褐色粘稠透明液体243gを取得した。この液体は粘度が20ポイズ、不揮発分濃度が46.7%、 η_{inh} が0.061であった。この液体100gに対し、平均粒子径20nmの微細シリカ粉（日本エロジル製、A-130）10g及びエキセル（花王石鹼製、高級脂肪酸のグリセリンエステル）0.1gを加え、3本ロールにて十分に混練した。ペースト粘度（30°C）は220ポイズ（1 rpm）および120ポイズ（10 rpm）であり、チクソ係数は1.83であった。実施例5と同様のスクリーン刷版を用い、上記ペーストを焼結アルミナ基板上に印刷し、実施例1と同様の熱処理を行いビアホールパター

ンを形成、最小径0.2mmのビアホールパターンの一部は開口していなかったが、ほぼ良好なビアホールパターンが形成された。樹脂液の流れ込みは平均 $50\mu\text{m}$ であった。ベタ部分の膜厚は $15\mu\text{m}$ であった。

密着性評価結果

常態（未処理）：100/100、水煮沸2時間後：100/100

【0043】実施例8

本発明の組成物のポットライフ（30°C）をE型粘度計を用いて測定した。合成直後と1週間後、3ヶ月後、6ヶ月後で、本発明組成物と比較例のポリアミック酸組成物とで比較した。合成直後の粘度を100として表示する。

ポリアミック酸組成物の場合、合成直後-1週間後-3ヶ月後の粘度変化：100-50-25

本発明の組成物の場合、合成直後-1週間後-3ヶ月後-6ヶ月後の粘度変化：100-105-107-110

このように、本発明の組成物は粘度変化がほとんどない。

【0044】

【発明の効果】この発明は以上詳述したような構成を有しているため、下記のような効果を奏する。

【0045】この発明のポリイミド前駆体組成物は、ポリアミック酸の有機極性溶媒ワニスを熱イミド化して得られるポリイミド膜（被膜を含む）と比較して同等の物性を有し、かつ他材料（例えば、微細なシリカ、アルミナ等のセラミックス粉末、銀粉、銅粉等の金属粉末）との混和性が良好であり、任意のチキソトロピー性を付与でき、高濃度であるため段差平坦性が良好であり、主としてモノマーよりなるため常温保存下で安定であり長期保存安定性に優れている。

【0046】また、この発明のポリイミド膜は、ポリイミドのガラス転移温度と3%重量減少温度が高く耐熱性にすぐれしており、非結晶性であり各種基材への密着性が良好であるとともに、特別な表面処理を施さなくともエポキシ樹脂等の接着剤、蒸着またはスパッタリング等により形成された金属被膜等との接着性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例で得られたポリイミド膜のポリイミドについての広角X線回折によるチャートである。

【図2】この発明の他の一実施例で得られたポリイミド膜のポリイミドについての広角X線回折によるチャートである。

【符号の説明】

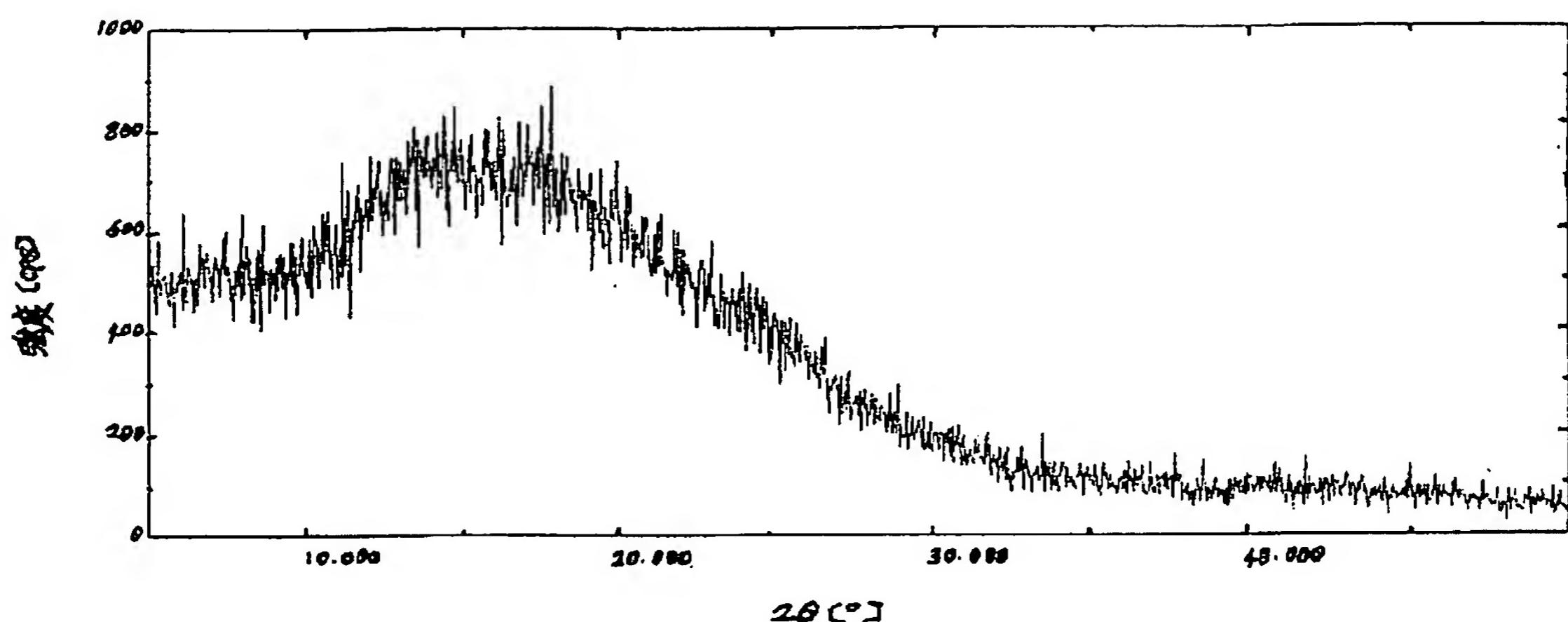
縦軸：強度 [cps] を示す。

横軸： 2θ [°] を示す。

(8)

特開平10-182820

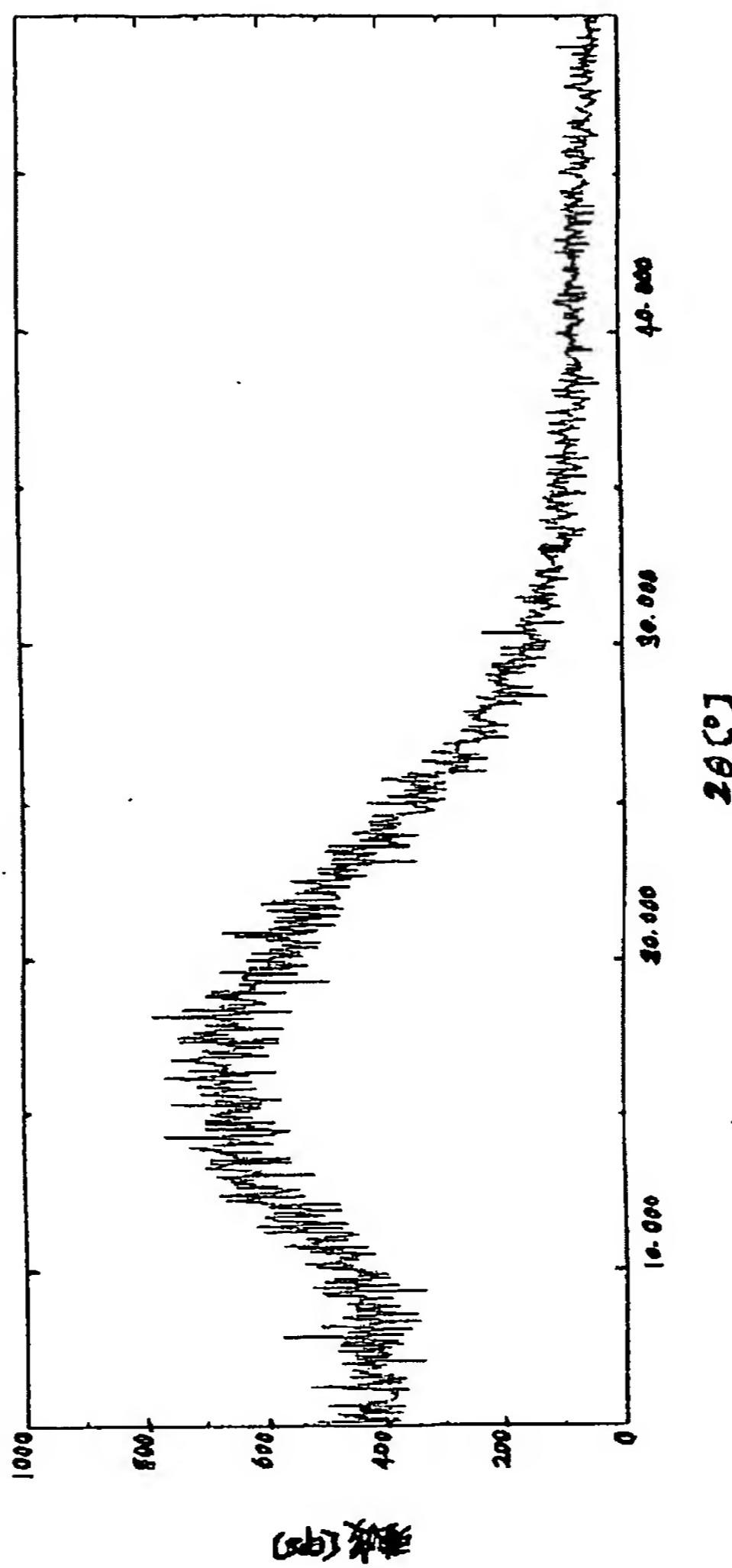
【図1】



(9)

特開平10-182820

【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 K 5:54
3:08
3:04
3:22
5:10)

識別記号

F I